

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-24542

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/36			B 3 2 B 27/36	
B 2 9 C 55/12			B 2 9 C 55/12	
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	F
// B 2 9 K 67:00				
105:04				

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-201113

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月11日

(71) 出願人 000108856

ダイアホイルヘキスト株式会社  
東京都港区芝四丁目2番3号

(72) 発明者 日比谷 隆志

滋賀県坂田郡山東町井之口 347番地 ダ  
イアホイルヘキスト株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 岡田 数彦

(54) 【発明の名称】 微細気泡含有積層ポリエステルフィルム及びビデオプリンター用受像紙

(57) 【要約】

【課題】微細気泡含有ポリエステル層を含有する積層フィルムであって、クッション性を損なうことなく且つ微細気泡によるうねりがフィルム表面性状に与える影響を抑制した積層フィルムを提供する。

【解決手段】微細気泡含有ポリエステルA層と当該A層の少なくとも片面に設けられ且つ最表層を構成するポリエステルB層とから成る積層フィルムであって、前記ポリエステルA層中の微細気泡は、当該ポリエステルに対して非相溶性である熱可塑性樹脂から成る分散微粒子を含有する未配向シートを少なくとも1軸方向に延伸することにより生成されたものであり、そして、前記ポリエステルB層の延伸後の厚さを $T B (\mu m)$ 、前記の未配向シートにおける分散微粒子の平均粒径を $d (\mu m)$ としたとき、 $0.05 d \leq T B \leq 3 d$ の条件を満足することを特徴とする微細気泡含有積層ポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 微細気泡含有ポリエステルA層と当該A層の少なくとも片面に設けられ且つ最表層を構成するポリエステルB層とから成る積層フィルムであって、前記ポリエステルA層中の微細気泡は、当該ポリエステルに対して非相溶性である熱可塑性樹脂から成る分散微粒子を含有する未配向シートを少なくとも1軸方向に延伸することにより生成されたものであり、そして、前記ポリエステルB層の延伸後の厚さを $TB$  ( $\mu m$ )、前記の未配向シートにおける分散微粒子の平均粒径を $d$  ( $\mu m$ ) としたとき、 $0.05d \leq TB \leq 3d$ の条件を満足することを特徴とする微細気泡含有積層ポリエステルフィルム。

【請求項2】 請求項1記載の微細気泡含有積層ポリエステルフィルムから成ることを特徴とするビデオプリンター用受像紙。

【請求項3】 ポリエステルB層の表面粗度 $Ra$ が $0.08 \sim 0.30 \mu m$ 、白色度 $b$ 値が $+3.0$ 以下、隠蔽度が $0.3$ 以上である請求項2に記載のビデオプリンター用受像紙。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細気泡含有積層ポリエステルフィルム及びビデオプリンター用受像紙に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 二軸配向ポリエステルフィルムは、各種の特性を高度にバランス良く有し、コストパフォーマンスの点で優れるため、産業用資材として広く使用されている。そして、ポリエステルと当該ポリエステルに対して非相溶性の熱可塑性樹脂とのブレンド原料から製造される微細気泡含有ポリエステルフィルムは、軽量で且つクッション性を備えた白色不透明フィルムとして、例えば、ビデオプリンター用受像紙などの合成紙や磁気カード等の用途に使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記の微細気泡含有ポリエステルフィルムを受像用紙として使用する場合、その表面性状がプリントの描画性に影響を与えることが知られている。すなわち、フィルム表面近傍に存在する微細気泡のうねりによりフィルム表面が粗面化されている場合、プリントの鮮明性が悪化し、美しい画像を得るのに不都合となる。そこで、微細気泡によるうねりがフィルム表面性状に与える影響を極力抑制するため、微細気泡を実質的に含有しないフィルム層を表面に形成した積層フィルムが提案されているが、上記の表面層が厚過ぎる場合は、積層フィルムのクッション性が損なわれ、プリントにヌケが生じ易くなる等の問題がある。

【0004】 本発明は、上記実状に鑑みなされたもので

あり、その目的は、微細気泡含有ポリエステルA層と当該A層の少なくとも片面に設けられた最表層を構成するポリエステルB層とから成る積層フィルムであって、積層フィルムのクッション性を損なうことなく且つ微細気泡によるうねりがフィルム表面性状に与える影響を抑制した微細気泡含有積層ポリエステルフィルム及びそれを使用した美しい画像を記録することの出来るビデオプリンター用受像紙を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の目的を達成すべく種々検討を重ねた結果、ポリエステルフィルム製造工程の未配向シート中に分散され且つポリエステルに対して非相溶性な熱可塑性樹脂から成る微粒子の平均粒径 $d$  ( $\mu m$ ) が積層フィルム表面のうねりに大きく影響するとの知見を得た。

【0006】 本発明は、上記の知見に基づき完成されたものであり、その第1の要旨は、微細気泡含有ポリエステルA層と当該A層の少なくとも片面に設けられ且つ最表層を構成するポリエステルB層とから成る積層フィルムであって、前記ポリエステルA層中の微細気泡は、当該ポリエステルに対して非相溶性である熱可塑性樹脂から成る分散微粒子を含有する未配向シートを少なくとも1軸方向に延伸することにより生成されたものであり、そして、前記ポリエステルB層の延伸後の厚さを $TB$  ( $\mu m$ )、前記の未配向シートにおける分散微粒子の平均粒径を $d$  ( $\mu m$ ) としたとき、 $0.05d \leq TB \leq 3d$ の条件を満足することを特徴とする微細気泡含有積層ポリエステルフィルムに存する。

【0007】 そして、本発明の第2の要旨は、上記の第1の要旨に係る微細気泡含有積層ポリエステルフィルムから成ることを特徴とするビデオプリンター用受像紙に存する。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の微細気泡含有積層ポリエステルフィルム（以下、積層フィルムと略記する）は、微細気泡含有ポリエステルA層と当該A層の少なくとも片面に設けられ且つ最表層を構成するポリエステルB層とから成る。

【0009】 上記の各層を構成するポリエステルは、芳香族ジカルボン酸またはそのエステルとグリコールとを主たる出発原料として得られるポリエステルであり、繰り返し構造単位の80%以上がエチレンテレフタレート単位またはエチレン-2,6-ナフタレート単位であるポリエステルを指す。そして、上記の範囲を逸脱しない範囲内であれば、その他の芳香族ジカルボン酸およびジオールから成るエステル単位を含有していてもよい。

【0010】 上記の他の芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、イソフタル酸、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、オキシカルボン酸（例えば、 $p$ -オキシエトキシ安息香酸など）等が挙げられ、上記の他のジオール

10

20

30

40

50

成分としては、例えば、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。

【0011】A層に使用するポリエステルの固有粘度は、そのフィルム成形後の値として、通常0.45～1.0、好ましくは0.50～1.0の範囲から選択される。上記の固有粘度が0.45未満の場合は、製膜時にフィルム破断が起こり易く、しかも、独立気泡の大きさが不均一になってA層の密度のコントロールが難しくなるために生産性が低下する。一方、上記の固有粘度が1.0を超える場合は、延伸性が低下してA層中の独立気泡の生成量が不足する傾向にある。

【0012】B層を構成するポリエステルのフィルム成形後の固有粘度は、A層の場合と同一であっても異なってもよいが、最表層を構成するB層の方が内層のA層より高い固有粘度であるほうが、製膜時のフィルム破断が防止され且つ表面からの粒子脱落も起こり難くなるため好ましい。

【0013】本発明においては、原料ポリエステルに一定範囲で各種の再生ポリエステルを使用してもよい。使用できる再生ポリエステルとしては、例えば、磁気カード、PETボトル等から回収する再生ポリエステルや直接重合工程で得られるポリエステルスクラップ等が挙げられる。

【0014】特に、A層は気泡を含有し且つB層によってカバーされるため、A層には、本発明の積層フィルムの製造工程から排出される後述の分散粒子を含有する耳部フィルムや使用済製品なども使用することが出来る。また、補正し得る範囲で着色されていてもよい。この様に、A層に使用できるポリマーの許容範囲は極めて広く、A層の構成するポリエステルに再生ポリエステル等を使用するコスト的なメリットは大きい。なお、上記の再生ポリエステルの使用量は、その着色の程度などにもよるが、通常60%を超えない範囲とするのが好ましい。

【0015】上記の再生ポリエステルは、通常、粉碎した後に溶融押出を行うことにより再生チップとして得られる。しかしながら、再生ポリエステルは、必ずしもチップ化する必要はなく、粉碎後、新規のポリエステルチップと共に直接ペント付二軸押出機に投入して使用してもよい。

【0016】本発明においては、A層に微細気泡を含有させるため、ポリエステルに対して非相溶性である熱可塑性樹脂を使用する。すなわち、ポリエステルに配合された非相溶性熱可塑性樹脂は、後述の製膜工程において、未配向シートの段階では分散粒子を形成するが、その後の延伸により、A層中に微細気泡を生成する。

【0017】上記の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポ

リメチルブテン等のポリオレフィンの他、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、液晶ポリエステル等が挙げられるが、これらの中では、コストや生産性の観点からポリプロピレンが特に実用的である。

【0018】上記のポリプロピレンとしては、通常95モル%以上、好ましくは98モル%以上がプロピレン単位である結晶性ポリプロピレンホモポリマーが好ましい。非晶性ポリプロピレンは、フィルム製造工程において未配向シートの表面にポリプロピレンがブリードアウトし、特に、A層/B層の2層構造の積層フィルムの場合は、A層により冷却ドラムや延伸ロール等の表面が汚染され易い。また、プロピレン単位以外の例えばエチレン単位が5モル%を超えて共重合されているポリプロピレンの場合は、A層中の独立気泡の生成量が不足する傾向にある。

【0019】また、上記のポリプロピレンのメルトフローインデックス(MFI)は、通常0.5～30g/10min、好ましくは1.0～15g/10minの範囲から選択される。MFIが0.5g/10min未満の場合は、A層中に生成する気泡が大きくなり過ぎ、製膜時にフィルム破断が起こり易く、また、MFIが30g/10minを超える場合は、延伸装置であるテンターにおけるクリップ外れが起こり易く、また、密度の経時的安定性が悪くて密度コントロールが難しくなる。

【0020】ポリエステルに対して非相溶性である熱可塑性樹脂(以下、ポリプロピレンで以て代表する)のA層中の含有量は、ポリエステルとの合計量に対して、通常5～45重量%、好ましくは5～35重量%、更に好ましくは10～25重量%の範囲とされる。ポリプロピレンの含有量が5重量%未満の場合は、A層中の独立気泡の生成量が不足するため、十分に軽量化され且つクッション性を備えた積層フィルムを製造することが困難である。

【0021】一方、ポリプロピレンの含有量が45重量%を超える場合は、製膜時にフィルム破断が頻発し易く、得られる積層フィルムの機械的強度が不足し、しかも、積層フィルム表面の粗度が大きくなり過ぎる。従って、斯かる条件下で製造された積層フィルムは、風合い及び鮮明な印刷性が要求される受像紙には不適當である。

【0022】A層中の微細気泡は、ポリプロピレンから成る分散微粒子を含有する未配向シートを少なくとも1軸方向に延伸することにより生成される。そして、本発明者の知見によれば、上記の分散微粒子の平均粒径d(μm)により、A層中の微細気泡の大きさ及びA層の表面のうねりが異なる。

【0023】上記の分散微粒子は、ポリエステルとポリプロピレンとを押出装置の中で溶融混練する際、ポリプロピレンが粒状化して形成されるため、分散微粒子の平

10

20

30

40

50

均粒径は、ポリエステルとポリプロピレンとの混合比、溶融混練時の混練条件などにより設定できる。

【0024】本発明の積層フィルムにおいては、最表層として積層されるB層は、内層であるA層の表面のうねりの影響を抑えるため、上記の分散微粒子の平均粒径 $d$  ( $\mu\text{m}$ )との関係において一定の厚さでなければならない。すなわち、本発明においては、B層の延伸後の厚さを $TB$  ( $\mu\text{m}$ )は、 $0.05d \leq TB \leq 3d$ 、好ましくは、 $0.1d \leq TB \leq d$ 、更に好ましくは、 $0.1d \leq TB \leq 0.5d$ の条件を満足する必要がある。 $TB$ が

0.05 $d$ より小さい場合は、B層表面へ影響するA層表面のうねりの抑制が不足し、 $TB$ が $3d$ より大きい場合には、積層フィルムのクッション性が不足し、特に、受像紙としての適性に欠ける。

【0025】なお、未配向シート中の分散微粒子は実質的に球状であるが、その後の延伸工程および熱処理工程などフィルム化工程において変形する。すなわち、分散微粒子は、延伸、熱処理後のフィルムの中では微細気泡の周縁部などに存在し、楕円状、扁平状などに変形している。しかしながら、分散微粒子同士は合体しないた

め、積層フィルム中の個数を測定することが出来る。従って、積層フィルム中の分散微粒子を分離し、その一定重量当たりの分散微粒子の個数とその密度を測定すれば、一つの分散微粒子当たりの平均体積が求められる。これにより未配向シート段階での球状分散微粒子の平均粒径を算出することが出来る。

【0026】本発明においては、延伸工程でA層中に形成される気泡の大きさをコントロールするため、A層を構成するポリエステル中に界面活性剤を含有させるのが好ましい。上記の界面活性剤としては、アニオン系界面

活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤などが挙げられるが、中でも非イオン性界面活性剤、特にシリコン系界面活性剤が好ましい。上記のシリコン系界面活性剤としては、オルガノポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体や、ポリオキシアルキレン側鎖を有するアルケニルシロキサン等が挙げられる。

【0027】A層を構成するポリエステル中の界面活性剤の含有量は、通常0.001~1.0重量%、好ましくは0.01~0.5重量%の範囲とされる。界面活性剤の含有量が0.001%未満の場合はその使用効果が小さく、1.0重量%を超える場合は、界面活性剤の効果が頭打ちとなり、しかも、押出機でのトラブルやポリエ

ある。一方、A層の密度が $0.40\text{ g/cm}^3$ 未満の場合は、積層フィルムの機械的強度や熱安定性が不足し、受像紙としての品質上、また、生産連続性の面からも悪影響がある。

【0029】B層の密度は、白色微粒子の添加などにより変化するが、通常 $1.30 \sim 1.50\text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $1.35 \sim 1.50\text{ g/cm}^3$ の範囲になるように管理するのがよい。B層の密度が $1.30\text{ g/cm}^3$ 未満の場合は、B層表面が粗面化する傾向にあり、積層フィルムを受像紙として使用する際、印刷画像の風合いを損ない、品質低下を惹起し易い。

【0030】本発明の積層フィルムの最表層であるB層の表面粗度 $Ra$ は、A層の気泡量、B層の厚さ、白色粒子の添加量により影響されるが、通常 $0.08 \sim 0.30\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.10 \sim 0.20\mu\text{m}$ の範囲とするのがよい。 $Ra$ が $0.08\mu\text{m}$ より小さい場合は、フィルム表面が余りにも平坦過ぎてプリント時に画像ヌケを生じ易くなる。また、 $Ra$ が $0.30\mu\text{m}$ を超える場合は、フィルム表面が粗過ぎてプリント時に画像濃度が薄くなる傾向にある。

【0031】本発明の積層フィルムを受像紙（印刷紙）として使用する場合、画像の鮮明さを向上させる観点から、白色で且つ高い隠蔽度を備えているのが好ましい。上記の隠蔽度は、通常0.3以上、好ましくは0.5以上に管理するのがよい。隠蔽度が0.3未満の場合は、遮光性が不足してプリント画像の鮮明さが低下する。

【0032】本発明の積層フィルムの白色度は、JIS Z-8722の方法に準じた色調(L、a、b)のb値で表すことが出来る。通常、フィルムb値は、通常+3.0以下、好ましくは+1.0以下、更に好ましくは-1.0~-5.0の範囲とするのがよい。b値が+3.0より大きい場合は、プリント画像の色彩が変調する傾向にある。

【0033】上記の隠蔽度および白色度の特性は、積層フィルムを構成するためのポリエステル層中に白色顔料を添加することによりコントロールすることが出来る。更に、蛍光増白剤を添加することによって白色度を一層高めることが出来る。

【0034】上記の白色顔料としては、例えば、二酸化チタン、硫酸バリウム、その他の公知の白色顔料を使用することが出来る。白色顔料は2種類以上含有させることも出来るが、その場合、少なくとも二酸化チタン又は硫酸バリウムを含有させることが好ましい。上記の白色顔料の平均粒径は、通常 $5.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01 \sim 3.0\mu\text{m}$ の範囲から選択される。平均粒径が $5.0\mu\text{m}$ を超える場合は、積層フィルムの表面が粗面化し過ぎて印刷画像の品質が低下したり、積層フィルム表面から白色顔料が脱落し易くなる等の問題を生ずる。

【0035】前記の白色顔料のB層における含有量は、

通常 0.5~20 重量%、好ましくは 1.0~20 重量%の範囲とされる。また、A 層中にも白色顔料を含有させて積層フィルムの隠蔽度および白色度を向上させることが出来る。その場合、白色顔料の含有量は、通常 0.5~20 重量%、好ましくは 1.0~20 重量%の範囲とするのがよい。

【0036】白色顔料は、エチレングリコール等に分散させたスラリーとしてポリエステル合成の任意の段階で添加してもよいし、製造後のポリエステルに水または沸点が 200℃以下の有機溶媒中に分散したスラリーとして、または、そのまま添加し、2 軸混練押出機を使用して混練してもよい。白色顔料は、必要に応じ、事前に解砕、分散、分級、濾過などの処理を施してもよい。白色顔料の含有量の調節方法としては、高濃度のマスター原料と実質的に白色顔料を含有しない原料とを混合するマスターバッチ法が有効である。

【0037】本発明において好適に使用し得る蛍光増白剤の例としては、チバガイギー社製の商品「ユビテック」、イーストマン社製の商品「OB-1」等が挙げられる。B 層中の蛍光増白剤の含有量は、通常 0.01 重量%以上、好ましくは 0.04~0.30 重量%の範囲である。蛍光増白剤の含有量が 0.01 重量%未満の場合はその効果が不十分であり、0.30 重量%を超える場合はその効果が頭打ちとなり経済的でない。蛍光増白剤は、A 層に含有させることも出来るが、その含有量は、表層を構成する B 層のそれより少なくする方が効率的である。

【0038】本発明においては、ポリエステル又はポリプロピレン中に、必要に応じ、前記の白色顔料および蛍光増白剤の他、公知の酸化防止剤、熱安定剤、潤滑剤、帯電防止剤、染料、顔料などの添加剤を配合することが出来る。

【0039】また、印刷性を改良するため、B 層表面上に表面処理を施すことが出来る。表面処理としては、例えば、塗布処理、火炎処理、プラズマ処理、コロナ放電処理、紫外線処理、イオンブレーティング処理などが挙げられ、これらは適当な時期に施すことが出来る。上記の表面処理の中では塗布処理が好ましい。すなわち、塗布処理によれば、塗布層の厚さを極薄にすることによりフィルム独特の風合いを損なうことがない利点を得られ、また、用途に応じた印刷性の向上に容易に対処することが出来る。

【0040】塗布層の構成成分は、本発明の積層フィルム特性を満足する範囲であれば、目的に応じて自由に選択できる。例えば、塗布層の構成成分としては、熱可塑性樹脂や架橋性樹脂または各種添加剤を配合した組成物が挙げられる。

【0041】上記の熱可塑性樹脂や架橋性樹脂としては、例えば、熱可塑性ポリエステル、スルホン酸塩などを含有した水分散性の熱可塑性ポリエステル、アルキ

ド系ポリエステル、有機溶剤可溶性あるいは水分散性のポリウレタン樹脂、ポリイソシアネート化合物、末端ブロック化ポリウレタン樹脂、有機溶剤可溶性あるいは水分散性のビニル系樹脂（塩化ビニル-酢酸ビニル系、塩化ビニリデン系、スチレン系、酢酸ビニル系、アクリル系など）、エポキシ樹脂、シリコン系樹脂、尿素系樹脂、メラミン系樹脂などが挙げられ、また、上記の添加剤としては、染料、顔料、滑剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、無機微粒子、界面活性剤などが挙げられる。

【0042】塗布装置としては、公知のリバースコーター、グラビアコーター、キスコーター等のロールコーターやバーコーター等が好ましく採用されるが、特にこれらに限定されない。

【0043】塗布量の厚さは、適宜変更し得るが、本発明においては、積層フィルム独特の風合いを損なわない様にするため、通常 0.001~3 μm、好ましくは 0.01~1 μm、更に好ましくは 0.01~0.5 μm の範囲とされる。

【0044】塗布層は、最終のフィルム段階で形成しても、また、フィルム製造工程内で形成してもよい。後者の例としては、縦方向に一軸延伸した段階でフィルムに塗布剤を塗工し、塗布剤が乾燥または未乾燥の状態で横方向に延伸した後、熱処理を施す方法が挙げられる。斯かる方法は、製膜と塗布および乾燥を同時に行えることから製造コストの観点から有利である。

【0045】本発明の積層フィルムは、通常、次の様な共押出法によって製造することが出来る。まず、各層に対する組成の原料を共押出用押出装置の各々の層に対応する押出機に供給する。すなわち、積層構成に応じて 2 又は 3 台以上の押出機に原料樹脂を投入し、それぞれの押出機ライン毎に溶融混練した後、2 又は 3 層以上のマルチマニホールド又はフィードブロックに導いてダイから溶融シートとして押し出す。上記溶融混練条件は、A 層中に生成させるべき非相溶性熱可塑性樹脂の分散微粒子の平均粒径に応じて調節される。

【0046】例えば、層構成が B/A/B である積層フィルムを目的とする場合は、A 層と B 層とを構成する各原料をそれぞれ一つの押出機から押出し、B 層メルトラインは途中で分割することも出来る。分割後のメルトラインにギヤポンプ等の定量フィーダーを設置し、A 層の上下に積層される B 層のポリマーの流量をそれぞれに調節して、A 層の両側に積層する。B 層の各厚さは、それぞれの流量によりコントロールされる。もちろん、A 層ポリエステルのメルトラインにも定量フィーダーを設置することが厚さ調節の上で有効である。

【0047】次に、ダイから押し出された溶融積層シートを、回転冷却ドラム上でガラス転移温度以下の温度になるように急冷固化し、実質的に非晶状態の未配向積層シートを得る。この場合、積層シートの急冷効果を向上

10

20

30

40

50

させるためには、積層シートと回転冷却ドラムとの密着性を高める必要があり、本発明においては静電密着法及び／または液体塗布密着法が好ましく採用される。

【0048】静電密着法とは、通常、積層シートの上面側に積層シートの流れ方向と直交する方向に線状電極を張り、該電極に約5～15kVの直流電圧を与えることにより積層シートに静電荷を荷電し、ドラムとの密着性を向上させる方法である。また、液体塗布密着法とは、回転冷却ドラム表面の全体または一部（例えば積層シート両端部と接触する部分のみ）に液体を均一に塗布することにより、ドラムと積層シートとの密着性を向上させる方法である。本発明においては必要に応じ両者を併用してもよい。

【0049】次いで、得られた未配向積層シートを少なくとも一軸方向に延伸してフィルム化する。本発明の積層フィルムにおけるA層の微細気泡は、上記の延伸工程において生成される。従って微細気泡を良好に形成すると共にフィルムの強度や寸法安定性を適度に満足するため、好適な条件で延伸する必要がある、通常、次のような二軸延伸方法および熱処理方法が好適に採用される。

【0050】延伸工程は、先ず、前記のような未配向シートを70～150℃、好ましくは75～130℃の延伸温度で一方向（縦方向）に3.0～7倍、好ましくは3.2～6倍に延伸する。斯かる延伸にはロールもしくはテンター方式の延伸機を使用することが出来る。次いで75～150℃、好ましくは80～140℃の延伸温度で一段目と直交する方向（横方向）に3.2～7倍、好ましくは3.4～6倍の延伸を行い、二軸配向フィルムを得る。斯かる延伸には、テンター方式の延伸機を使用することが出来る。

【0051】上記の一方向の延伸を2段階以上で行う方法も採用することが出来る。また、未配向シートを同時に二軸方向に延伸することも可能である。さらに、二軸延伸後110℃～180℃の温度で縦方向に1.05～2.0倍の再延伸を行うことも出来る。この際、再縦延伸前の熱固定、再縦延伸後の縦弛緩、再縦延伸前または後の微小倍率縦延伸などの手法を適宜採用することも可能である。また、同様に横方向に再延伸を行ってもよい。何れの場合も全延伸倍率は面積倍率が10～40倍になるようにするのが好ましい。

【0052】延伸工程の後、必要により熱処理する方法も採り得る。熱処理は、30%以内で伸長させながら、または、弛緩させながら、あるいは、定長下で150～250℃で、1秒～5分間行う。また、必要に応じて製膜工程内で各種の表面処理などを施すことも出来る。

【0053】本発明の積層フィルムの全体厚さは、20～250μm、好ましくは30～125μmの範囲とされる。20μm未満ではフィルムには腰がなく、250μmを超えると剛性を麻糸、紙状の風合いの範囲を逸脱する。

【0054】本発明の積層フィルムは、その特徴を活かし、ラベル、記録紙、ポスター、平版印刷板、包装材料、付箋などに好適に使用されるが、特に、ビデオプリンター用受像紙として好適に使用される。

【0055】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における評価方法は以下に示す通りである。また、実施例および比較例中の成分比の「部」は全て「重量部」を意味し、蛍光増白剤はイーストマン社製の商品「OB-1」、シリコン系界面活性剤は東レシリコン（株）製「SH193」を使用した。

【0056】（1）ポリエステルの固有粘度 $[\eta]$ （ $\text{dl/g}$ ）：ポリエステルに対して非相溶性である熱可塑性樹脂成分および粒子を除去したポリエステル1gに対し、フェノール／テトラクロロエタン：50/50（重量比）の混合溶媒100mlを加えて試料溶液を調製し、30℃で測定を行った。

【0057】（2）フィルム各層の層厚さ：透過型電子顕微鏡（TEM）によるフィルム断面の観察法によった。先ず、硬化剤と加速剤とを配合したエポキシ樹脂に、厚さ方向に切断した積層フィルムの小片を包埋処理し、ウルトラミクロトームにて切削して断面観察用サンプルとした。次に、透過型電子顕微鏡（日立（株）製「H-9000」）を使用して上記の断面を撮影し各層の厚さを測定した。加速電圧は300kV、倍率は最表層の厚さに応じて1千倍～10万倍の範囲で設定した。厚さ測定は50点行い、測定値の厚い方から10点、薄い方から10点を削除し、30点の平均値を測定値とした。

【0058】（3）未配向シート中のポリプロピレン（PP）分散微粒子の平均粒径（直径： $\mu\text{m}$ ）：上記（2）と同様にして作成した断面観察用サンプルを四酸化ルテニウムで染色し、透過型電子顕微鏡（日立（株）製「H-9000」）を使用して500～3000倍に拡大して断面を撮影した。撮影写真10枚を使用し、画像処理システム（ライカケンブリッジ社製「Quantimet 500」）にて、PP分散微粒子の断面に相当する円の直径の分布を測定し、その平均値を分散微粒子の平均粒径とした。

【0059】（4）フィルム密度（ $\text{g/cm}^3$ ）：フィルムの任意の部分から10cm×10cmの正方形のサンプルを切り出して重量を測定すると共にマイクロメーターで任意の9点の厚さを測定し、その平均値と重量とから単位体積当たりの重量を計算した。測定数は $n=5$ とし、その平均値をフィルム密度とした。

【0060】（5）中心線平均表面粗度（Ra）：小坂研究所製の万能表面形状測定器「SE-3F」を使用して測定した。12回測定し、上下2点を除いた10点の

平均値を以てR a値とした。測定条件は、触針先端径： $2\mu\text{m}$ 、測定力： $0.03\text{gf}$ 、測定長： $2.5\text{mm}$ 、カットオフ値： $0.08\text{mm}$ とした。

【0061】(6)白色度(b)：カラーアナライザー（東京電色(株)製「TC-1800MKII型」）を使用し、JIS Z-8722の方法に準じ、フィルムの色調(L、a、b)を測定し、b値を以て白色度とした。b値が+側に大きいと黄色味が強いことを示す。3点の測定値の平均値をb値とした。

【0062】(7)隠蔽度：マクベス濃度計「TD-904型」を使用し、可視光による透過濃度を測定した。5点の測定値の平均値を隠蔽度値とした。この値が大きい程光線の透過率が低いことを示す。

【0063】(8)白色顔料の平均粒径：遠心沈降式粒度分布測定装置（島津製作所製「SA-CP3型」）で測定した等価球形分布における積算体積分率50%の粒径を平均粒径とした。

【0064】(9)メルト・フロー・インデックス(M・F・I)( $\text{g}/10\text{min}$ )：JIS K-6758-1981に準じて測定した。この値が高いほどポリマーの溶融粘性が低いことを示す。

【0065】(10)プリント時の印画性の評価：ビデオプリンター（シャープ社製「GZ-P11W」）を使用し、積層フィルムのB層上に熱転写記録を行い、得られたハードコピーの画質を目視にて観察し、画像の濃度、画質ヌケ、鮮明度の観点から、高品質と認められるものを○、やや劣るが実用可能なものを△、実用上問題あるものを×として評価した。

#### 【0066】実施例1

固有粘度0.69のポリエチレンテレフタレートチップに対し、結晶性ポリプロピレン(PP)チップ15重量%、酸化チタン2重量%、蛍光増白剤0.05重量%及びシリコン系界面活性剤0.2重量%となる様に配合した後、均一にブレンドしてポリエステル原料組成物Aとした。また、同じポリエチレンテレフタレートチップに対し、酸化チタン7重量%と蛍光増白剤0.05重量%を配合した後、均一にブレンドしてポリエステル原料組成物Bとした。なお、上記の各数値は、組成物全体中の各成分の濃度を表す（以下、同じ）

【0067】上記の各原料組成物を各々別個の押出機に供給し、各々290℃にて溶融し、得られた各溶融体を三層ダイに導き、原料組成物Aが中間層、原料組成物Bがその両外層となる様に積層した状態でスリットから溶融押出しし、40℃の冷却ドラム上に導いて急冷し、2種3層の共押出未配向シートを得た。このシートについてA層中のPP分散微粒子の大きさを測定したところ、平均粒径は $6.0\mu\text{m}$ であった。

【0068】上記の未配向シートを、その流れ方向（縦方向）に85℃で3.4倍延伸した後、更に横方向に110℃で3.2倍延伸し、230℃で5秒間熱処理を行

い、二軸配向フィルムを得た。得られたフィルムの各層の厚さ構成はB/A/B= $2/40/2\mu\text{m}$ 、密度は $0.88\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

#### 【0069】比較例1

実施例1において、表1に示す様に、フィルムの厚さ構成を変更した以外は、実施例1と同様に操作し、A層中のPP分散微粒子の平均粒径が $6.0\mu\text{m}$ の未配向シートを得、延伸、熱処理して二軸配向フィルムを得た。その各層の厚さ構成はB/A/B= $20/40/20\mu\text{m}$ 、密度は $1.13\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

#### 【0070】比較例2

実施例1において、表1に示す様に、フィルムの厚さ構成を変更した以外は、実施例1と同様に操作し、A層中のPP分散微粒子の平均半径が $6.0\mu\text{m}$ の未配向シートを得、延伸、熱処理して二軸配向フィルムを得た。その各層の厚さ構成はB/A/B= $0.2/40/0.2\mu\text{m}$ 、平均密度は $0.83\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

#### 【0071】実施例2

実施例1のフィルムを製造した際に発生したスクラップを二軸押出機にて溶融押出しし、再生原料チップXを得た。当該再生チップ中のポリエチレンテレフタレートの固有粘度は0.61であった。

【0072】固有粘度0.66の未使用のポリエチレンテレフタレートチップに、上記再生原料Xを20重量%、実施例1で使用した結晶性ポリプロピレンチップを13重量%、蛍光増白剤を0.04重量%となる様に配合し、更に、酸化チタンを1.6重量%と界面活性剤0.2重量%を配合し、均一にブレンドして原料組成物Cを調製した。また、別途に、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレートチップに酸化チタン7重量%と蛍光増白剤0.15重量%を配合し均一にブレンドして原料組成物Dを調製した。

【0073】上記各々の原料を使用し、実施例1と同様に操作し、原料組成物Cが内層、原料組成物Dがその両外層と成る2種の原料組成から成る3層構成の共押出未配向シートを得た。原料組成物C部分から得られた未配向シートの中間層中のPP分散微粒子の平均粒径は $4.5\mu\text{m}$ であった。

【0074】上記の未配向シートを、その流れ方向（縦方向）に85℃で3.4倍延伸した後、更に横方向に110℃で3.2倍延伸し、230℃で5秒間熱処理を行い、最終的にフィルムの各層の厚さ構成がD/C/D= $1.5/35/1.5\mu\text{m}$ 、密度が $1.03\text{g}/\text{cm}^3$ の二軸配向フィルムを得た。

#### 【0075】比較例3

実施例2において、表1に示す様に、フィルムの厚さ構成を変更した以外は、実施例2と同様に操作し、C層中のPP分散微粒子の平均粒径が $4.5\mu\text{m}$ の未配向シートを得、延伸、熱処理して二軸配向フィルムを得た。その各層厚さ構成はD/C/D= $15/35/15\mu\text{m}$ 、

密度は $1.20 \text{ g/cm}^3$ であった。

【0076】比較例4

実施例2において、表1に示す様に、フィルムの厚さ構成を変更した以外は、実施例2と同様に操作し、C層中のPP分散微粒子の平均径が $4.5 \mu\text{m}$ の未配向シートを得、延伸、熱処理して二軸配向フィルムを得た。その各層の厚さ構成はD/C/D=0.15/35/0.1\*

\*  $5 \mu\text{m}$ 、密度は $0.99 \text{ g/cm}^3$ であった。

【0077】各実施例および比較例で製造したフィルムの物性測定値ならびに実用評価結果を表1にまとめて示した。

【0078】

【表1】

	中間層			厚さ構成 ( $\mu\text{m}$ ) (B/A/B) 又は (D/C/D)	密度 $\text{g/cm}$
	添加PP 量 wt %	再生原料 配合量 wt %	未配向シ ート中P P分散径 $\mu\text{m}$		
実施例1	15	0	6.0	2/40/2	0.88
比較例1	15	0	6.0	20/40/20	1.13
比較例2	15	0	6.0	0.2/40/0.2	0.83
実施例2	13	20	4.5	1.5/35/1.5	1.03
比較例3	13	20	4.5	15/35/15	1.20
比較例4	13	20	4.5	0.15/35/0.15	0.99

【0079】

【表2】



	フィルム物性			プリント受像性		
	白色度 b 値	隠蔽度	表面粗度 Ra $\mu\text{m}$	画質濃度	画質ヌケ	画質鮮明度
実施例 1	-3.2	0.6	0.15	○	○	○
比較例 1	-3.0	0.7	0.06	○	×	○
比較例 2	-3.2	0.6	0.39	×	○	○
実施例 2	-2.0	0.5	0.12	○	○	○
比較例 3	-2.7	0.6	0.06	○	×	○
比較例 4	-1.8	0.5	0.32	×	○	○

## 【0080】

【発明の効果】本発明の微細気泡含有積層ポリエステルフィルムは、微細な独立気泡を含有する層により単位体積当たりの重量が軽減されており、しかも、この表面層に積層する実質的に微細気泡を含有しないポリエステル層の厚さを特定範囲とすることにより、フィルムのクツ\*30

\* ション性を損なうことなく、微細気泡のうねりが表面性に影響することを抑制している。更に、当該フィルムの白色度、遮蔽度を調整することにより、各種プリンター用紙として使用する際、美しい画像品質を満足することが出来る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B29L 9:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所